

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-036802

(43)Date of publication of application : 10.02.1994

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 04-209475

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP  
NIPPON STEEL CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.07.1992

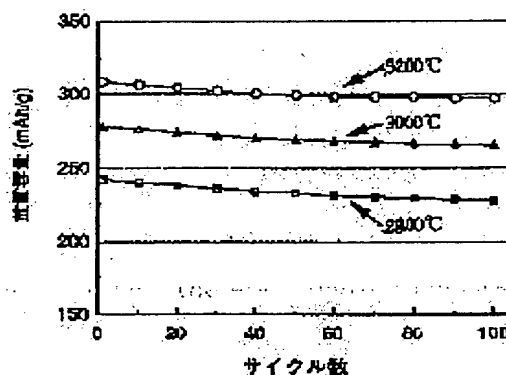
(72)Inventor : IIJIMA TAKASHI  
SUZUKI KIMIHITO  
SATO MAKI

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a lithium secondary battery of high charging/discharging efficiency, high discharging capacity, and of high cyclic stability in spite of repeated charging/discharging.

CONSTITUTION: A lithium secondary battery comprises a negative electrode made of a pitch carbon fiber of the carbon surface interval of 0.338nm or less as detected by X-ray diffraction, and of the size of no less than 20nm in the direction of the axis-c of the crystallite, an electrolyte for which lithium is dissolved in a nonaqueous solvent, and a positive electrode material. The non-aqueous solvent forming the electrolyte comprises a mixed solvent including any one or two or more chosen from among ethylene carbonate, A propylene carbonate, butylene carbonate,  $\gamma$ -butyrolactone, sulforan, 3-methylsulforan, tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, acetonitrile, dimethoxyetane, diethoxyetane, dimethylsulfoxide, dioxolan, 4-methyldioxolan, and diethyl carbonate.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-36802

(43)公開日 平成6年(1994)2月10日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

Z

庁内整理番号

A

F I

技術表示箇所

4/02

D

4/58

審査請求 未請求 請求項の数1(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平4-209475

(22)出願日 平成4年(1992)7月15日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(71)出願人 000006644

新日鐵化学株式会社

東京都中央区銀座5丁目13番16号

(72)発明者 飯島 孝

神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72)発明者 鈴木 公仁

神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日本製鐵株式会社先端技術研究所内

(74)代理人 弁理士 成瀬 勝夫 (外1名)

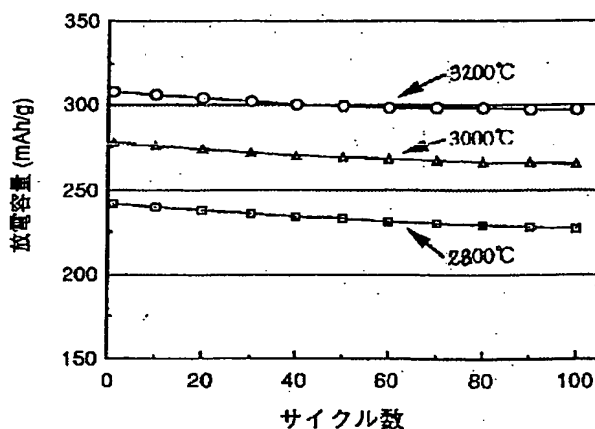
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池

(57)【要約】

【目的】 本発明は、充放電効率が高く、放電容量が大きく、しかも、充放電の繰返しに対してサイクル安定性の高いリチウム二次電池を提供する。

【構成】 X線回折による炭素面間隔が0.338nm以下であって、結晶子のc軸方向の大きさが20nm以上であるピッチ系炭素繊維からなる負極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解した電解液と、正極材料とから構成され、前記電解液を構成する非水溶媒がエチレンカーボネートと、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、3-メチルスルホラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジメチルスルホキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン及びジエチルカーボネートの中から選ばれた1種又は2種以上の溶媒とを含む混合溶媒からなるリチウム二次電池である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 X線回折による炭素面間隔が 0.338 nm 以下であって、結晶子の c 軸方向の大きさが 20 nm 以上であるピッチ系炭素繊維からなる負極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解した電解液と、正極材料とから構成され、前記電解液を構成する非水溶媒がエチレンカーボネートと、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、3-メチルスルホラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジメチルスルホキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン及びジエチルカーボネートの中から選ばれた 1 種又は 2 種以上の溶媒とを含む混合溶媒からなることを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウムのドーブ、脱ドーブ反応を利用するリチウム二次電池に係り、特に負極として炭素材料を用いたリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年の電気機器の小型化、軽量化に伴い、二次電池に対する高エネルギー密度化の要求がますます強くなっている。この要求を満たす高エネルギー密度二次電池としては、リチウム二次電池が注目され、その開発が急がれている。このリチウム二次電池の開発における最大の問題は、負極に用いるリチウム金属の充放電の繰り返しに伴うサイクル劣化である。これは、充電時に負極上に析出するリチウム金属の析出形態等に起因するもので、例えば、樹枝状結晶であるデンドライトは、負極板からの剥離、あるいは、対極との短絡等を引き起こすことになる。これらの問題を解決するために、種々のリチウム合金やリチウムをドーブ、脱ドーブする負極材料が提案され検討されている。しかしながら、リチウム合金は、深い充放電が困難なこと、電流密度の高い充放電に適さないこと等の課題を残している。また、このリチウムのドーブ材料として炭素材料や導電性ポリマーが提案されているが、導電性ポリマーはドーブ量が少なく、リチウムに対して化学的、電気化学的に不安定である等の課題を残している。そこで、現在、リチウム二次電池の負極については、リチウム金属の代替材料として最も注目されているのが炭素材料である。

【0003】リチウム二次電池の負極に炭素材料を用いると、充電時に電解液中から炭素材料の層間にリチウムが挿入し、いわゆる黒鉛層間化合物を形成する。また、放電時には、層間のリチウムが電解液中へ放出される。このため、リチウム金属を負極に用いた際に生じるデンドライト等の充放電サイクルに伴う負極の劣化は、炭素材料を用いることで原理的には排除できる可能性がある。そして、このようなリチウム二次電池負極用の炭素材料として、CVD 技術を応用した薄膜状の炭素質電極

(特開昭 63-24, 555 号公報等)、コークス粉末(特開平 1-204, 361 号公報、特開平 1-221, 859 号公報)、樹脂等の高分子炭化物(Proc. Pri m. Second. Amb. Temp. Lithium Batteries, p530-539)等が検討されている。しかしながら、上述の炭素材料は、炭素材料の単位重量当りの電気容量が小さいのが現状である。この電気容量は炭素材料中へのリチウムの挿入量に対応する。このリチウムの挿入量は、理論的には炭素原子 6 個に対してリチウム原子 1 個 ( $C_6Li$ , 372 mAh/g) が最大とされているが、上述の炭素材料は、高々 250 mAh/g 程度の容量しか得られないことが分かってきた(例えば、第 31 回電池討論会 3B11、第 32 回電池討論会 2B12)。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、充放電の繰り返しに対するサイクル安定性が高く、また、単位重量当りの放電容量、即ち、リチウムのドーブ量の大きいリチウム二次電池を製造することができる炭素材料について種々検討した結果、粒、繊維、鱗片等の炭素材料のマクロな形状が重要な因子であり、繊維形状が最も適当であることを見出した。すなわち、充放電の繰り返しに対するサイクル安定性については、炭素材料のマクロな形状が重要な因子であって、繊維形状が最も適当であり、そして、単位重量当りの放電容量については、炭素材料内でのリチウム原子の拡散速度、及び、リチウムが挿入するのに有効な炭素材料の表面積が重要な因子であり、拡散速度を高めるには黒鉛構造を発達させることが重要であり、また、反応有効表面積を拡大するには材料表面が炭素面エッジで構成される炭素繊維が適当であることが判明し、しかも、繊維表面が炭素面エッジで構成される炭素繊維は、第 1 サイクルの充放電効率が非常に高く、初期 10 サイクル以内において充放電効率はほぼ 100% に達することが判明した。そして、これらの知見を総合的に判断した結果、リチウム二次電池の負極材料として黒鉛化度の非常に高いピッチ系炭素繊維が基本的に適していることを見出した。

【0005】また、本発明者らは、このように黒鉛化度の高いピッチ系炭素繊維を負極材料として使用する場合には、電解液を構成する非水溶媒として最適な溶媒に関して検討した結果、発達した黒鉛構造を持つ炭素繊維の電極特性を活用するにはエチレンカーボネートが最適であり、更に、このエチレンカーボネートに他の 1 種以上の溶媒を混合することにより、炭素繊維の電極特性を更に向上させることができることを見出した。

【0006】本発明は、このような知見に基づいて創案されたものであり、リチウム二次電池の負極材料として特定の黒鉛化度を有するピッチ系炭素繊維を使用すること、及び、電解液を構成する非水溶媒としてエチレンカーボネートと他の 1 種以上の特定の溶媒との混合溶媒を使用することにより、リチウムのドーブ量と初期充放電

効率を高くすることができることを見出し、本発明を完成したものである。従って、本発明の目的は、リチウムドープ量が大きく、かつ、充放電効率の高い炭素材料を使用し、適当な電解液を構成して放電容量が大きく、しかも、サイクル寿命特性に優れたリチウム二次電池を提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、X線回折による炭素面間隔が0.338nm以下であって、結晶子のc軸方向の大きさが20nm以上であるピッチ系炭素繊維からなる負極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解した電解液と、正極材料とから構成され、前記電解液を構成する非水溶媒がエチレンカーボネートと、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、3-メチルスルホラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジメチルスルホキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン及びジエチルカーボネートの中から選ばれた1種又は2種以上の溶媒とを含む混合溶媒からなるリチウム二次電池である。

【0008】本発明で用いる炭素繊維はピッチ系の炭素繊維であり、その紡糸用原料ピッチについては、焼成によって黒鉛結晶性が発達し易いもの、いわゆる易黒鉛化性の高いことが本質的に重要であり、特にその原料を制限するものではない。例示するならば、石油ピッチ、アスファルトピッチ、コールタールピッチ、原油分解ピッチ、石油スラッジピッチ、高分子重合体の熱分解により得られるピッチ等を挙げることができ、また、これらのピッチに水添処理等を施したものでよい。ここで、ピッチの易黒鉛化性を表す指標としては、例えば光学的異方性相、いわゆるメソフェースを用いることができ、本発明で使用する原料ピッチとしては、このメソフェースの体積含有率が70%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上であるものが望ましい。

【0009】本発明で使用する黒鉛化度の高いピッチ系炭素繊維は、このような易黒鉛化性の原料ピッチを用いて製造されるもので、通常2,600℃以上、好ましくは2,800℃以上、より好ましくは3,000℃以上の熱処理温度、即ち黒鉛化温度で黒鉛化して得られたピッチ系炭素繊維が好適に用いられる。このピッチ系炭素繊維の黒鉛化度については、X線回折による炭素面間隔dが0.338nm以下であって、結晶子のc軸方向の大きさLcが20nm以上であることが必要であり、好ましくは炭素面間隔0.337nm以下であって、結晶子のc軸方向の大きさが30nm以上のものである。このピッチ系炭素繊維の黒鉛化度について、そのX線回折による炭素面間隔が0.338nmを超えると放電容量の低下という問題が生じ、また、その結晶子のc軸方向の大きさが20nmより小さいと放電容量の低下やサイ

クル特性の劣化という問題が生じる。なお、このピッチ系炭素繊維の黒鉛化度を示す指標は、CuKαをX線源とし、標準物質として高純度シリコンを使用し、炭素材料に対し002回折パターンを測定し、そのピーク位置から格子面間隔dを求め、ピークの半価幅から結晶子のC軸方向の大きさLcを算出する方法で求められたものであり、この算出方法は、例えば、「炭素繊維」（近代編集社、昭和61年3月発行）第733～742頁に具体的に記載されている。

【0010】また、本発明で用いるピッチ系炭素繊維については、好ましくはその繊維径（直径）が20μm以下、より好ましくは15μm以下であるのがよい。炭素材料の単位重量当りの放電容量を高めるためには、リチウム原子が繊維内部にまで拡散することが重要であるが、繊維径が大き過ぎるとリチウムが繊維内部まで一様に拡散することが困難になり、その結果放電容量が小さくなる。従って、繊維径が20μmを超えるピッチ系炭素繊維では、リチウムが十分に繊維内部まで拡散せず、放電容量が小さくなってしまう場合がある。一方、繊維径が小さくなるに従い、一般に最終的に到達できる黒鉛化度が低下する。従って、本発明に適する炭素繊維は、上記黒鉛化度に関するd、Lcの規定、すなわちX線回折による炭素面間隔dが0.338nm以下であって結晶子のc軸方向の大きさLcが20nm以上であるという条件を満たす範囲で、できるだけ小さい繊維径の炭素繊維を用いるのがよい。

【0011】上述の黒鉛化度の発達した炭素繊維の電極特性を発揮せしめるためには、電解液の非水溶媒として、エチレンカーボネートと特定の他の溶媒の中から選ばれた1種又は2種以上の溶媒とを混合して得られた混合溶媒を使用する必要がある。この混合溶媒を黒鉛化度の高いピッチ系炭素繊維と組み合わせることが、本発明において、本質的に重要な点である。ところで、溶媒とリチウムイオンとの結合の強さに直接関係する溶媒の物理指標は、イオンに結合した際の溶媒の電子供与能を表す、いわゆるドナー数である。従って、この溶媒とリチウムとの結合を弱くするには、ドナー数の小さい溶媒を用いればよく、具他的にはドナー数が30以下の溶媒が好ましい。また、この溶媒とリチウムイオンとの結合の強さは、上記ドナー数の他に、溶媒分子の立体的分子構造、溶媒がリチウムイオンに結合した際の立体的配位構造等によっても変化する。

【0012】そこで、上記のエチレンカーボネートと共に使用される特定の他の溶媒の具体例としては、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、3-メチルスルホラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジメチルスルホキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、及び、ジエチルカーボネートを挙げることができ

る。これらの溶媒のうちで好ましいものは、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、3-メチルスルホラン、アセトニトリル、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン及びジエチルカーボネートであり、より好ましいものは、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、4-メチルジオキソラン及びジエチルカーボネートである。エチレンカーボネートに、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、3-メチルスルホラン、アセトニトリル、4-メチルジオキソラン、ジエチルカーボネート等を混合した混合溶媒系電解液は、リチウム金属に対する化学的、電気化学的な安定性が高く、かつ、電気伝導度が高いため、リチウムのドーピング反応の際に黒鉛構造の破壊を特に小さくすることができる。

【0013】エチレンカーボネートと特定の他の溶媒との体積混合比は、以下の通りであることが好ましい。

(1) 特定の他の溶媒がアセトニトリル、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、3-メチルスルホラン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン又はジエチルカーボネートの何れかである場合には、エチレンカーボネートとこれらの溶媒との体積混合比は4:1から1:4の範囲が好ましい。

(2) 特定の他の溶媒がテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン又はジメチルスルホキシドの何れかである場合には、エチレンカーボネートとこれらの溶媒との体積混合比は9:1から1:1の範囲が好ましい。上記の2種の分類は、溶媒とリチウムとの間の結合の強さに基づくものであり、(1)が相対的に弱いもの、(2)が相対的に強いものである。結合が強い場合には、エチレンカーボネートに対して混合する割合を小さくし、結合が弱い場合には混合の割合を大きくするのがよい。

【0014】本発明で使用する正極材料や電解液中に添加される電解質については、リチウム二次電池に通常に用いることができるものであれば、適宜に採用し、組み合わせ用いることができ、特に制限されるものではない。正極材料としては、例えば、リチウムを含んだ金属酸化物 ( $Li_xMO_2$ ;  $M=Co, Ni, Mn$  の中の一種)、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物 ( $V_2O_5$ 、 $V_6O_{13}$ )、一般式  $M_xMo_yS_{z+r}$  ( $M=$  金属) で表されるシェブレル相化合物、あるいは、活性炭等を挙げることができる。また、電解質としては、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiBr$ 、 $LiCl$  等が挙げられる。

【0015】

【作用】本発明のリチウム二次電池は、負極材料として黒鉛化度の高いピッチ系炭素繊維を使用しており、リチ

ウムの挿入脱離に伴って炭素面間隔が膨張収縮するが、繊維形状であるのでこの負極材料のマクロな構造破壊を回避することができ、これによって充放電の繰返しに対するサイクル安定性が向上するものと考えられる。また、放電容量、即ち、リチウムのドーピング量を向上させるためには、炭素材料内でのリチウム原子の拡散速度と、リチウムが挿入するのに有効な炭素材料の表面積が重要であるが、黒鉛化度の高いピッチ系炭素繊維はこの面でも適当な炭素材料である。ところで、黒鉛化度の発達した炭素材料は、一般に炭素面の層間が容易に広がり、そのために電気化学的なリチウムのドーピング反応の際に、ドーピングされるリチウムに伴って、容易にリチウムに結合した溶媒も挿入されることになる。その結果、炭素面間隔は元々の面間隔の3倍以上にも拡大し、この面間隔の拡大が炭素材料のマクロな構造の破壊をもたらす、結果として電極反応が非可逆的になる。これを回避するには、炭素材料の層間を広がり難くすることと、リチウムイオンと溶媒との結合力を弱めることが必要であるが、前者の方法に対応するのが炭素材料について繊維という形状を選択したことであり、また、後者の方法に対応するのが、エチレンカーボネートをベースとし、これに特定の他の溶媒を混合して得られた混合溶媒を選択したことである。

【0016】

【実施例】

実施例1

メソフェース含有量が92% (体積分率) のコールタールピッチを原料とした炭素繊維を、2800℃、3000℃、3200℃で1時間以上保持して黒鉛化処理した。得られた一連の炭素繊維の黒鉛化度の指標は、下記の通りである。黒鉛化後の炭素繊維の繊維径は、10μm程度であった。

黒鉛化温度 (°C)	d (nm)	Lc (nm)
2,800	0.3377	35
3,000	0.3372	40
3,200	0.3369	44

【0017】この炭素繊維を長さ約30mmに切断し、10mgをニッケル線 (直径0.1mm) を用いて束ねて電極とした。集電はこのニッケル線を利用した。上記電極の単極での電極特性を評価するために、対極、参照極にリチウム金属を用いたいわゆる三極セルを作成した。電解液には、エチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンの混合溶媒 (体積比で1:1混合) に  $LiClO_4$  を1モル/1の割合で溶解したものを用いた。また、充放電試験に際しては、電位規制のもと充電、放電共に定電流 (0.3mA/10mg-炭素繊維) で行った。電位範囲は、0Vから1.0V (リチウム金属基準) とした。結果を表1に示す。

【0018】

【表1】

黒鉛化温度 (℃)	放電容量 (mAh/g)		充放電効率 (%)	
	1st Cyc.	100th Cyc.	1st Cyc.	10th Cyc.
2800	242	227	94.0	100
3000	278	265	94.7	100
3200	308	297	94.9	100

【0019】この表1に示す結果から明らかなように、黒鉛化処理温度の増加と共に放電容量が増加し、3,200℃焼成の場合には、初期放電容量308mAh/gであった。また、初期充放電効率は、何れの炭素繊維も90%以上で、放電容量のサイクル低下も少なく、本発明の炭素繊維粉末は非常に良好な結果を示した。また、図1に2,800℃、3,000℃、3,200℃処理の炭素繊維における放電容量のサイクル変化を示す。また、図2に3,200℃処理の炭素繊維の10サイクルめの放電曲線を示す(図中の実線)。

#### 【0020】実施例2

メソフェースを95%含有(体積分率)したコールタールピッチを原料としたピッチ繊維を、3,200℃で黒鉛化処理した炭素繊維を試験極とし、下記の電解液を用い実施例1と同様の三極セルを作成し、実施例1と同様の方法で試験した。炭素繊維のX線回折による黒鉛化度指標は、dが0.3367nmであって、Lcが46nmであった。

10\* 【0021】電解液としては、エチレンカーボネート(EC)に下記9種類の溶媒(α)をそれぞれEC:α=1:1の体積混合比で混合して得られた二成分系混合溶媒中に、LiClO<sub>4</sub>を1モル/リットルの割合で溶解したものを用いた。

- ①プロピレンカーボネート(PC)    ②ブチレンカーボネート(BC)  
 ③ジエチルカーボネート(DEC)    ④アセトニトリル(AN)  
 ⑤スルホラン(S)    ⑥3-メチルスルホラン(3MeS)  
 ⑦γ-ブチロラクトン(BL)    ⑧ジオキソラン(DOL)  
 ⑨4-メチルジオキソラン(4MeDOL)

実施例1と同様にして電極特性を測定した。表2に連続した電解液中での電極特性を示す。

#### 【0022】

##### 【表2】

2成分混合溶媒 (1:1 vol.)	放電容量 (mAh/g)		充放電効率 (%)	
	1st Cyc.	100th Cyc.	1st Cyc.	10th Cyc.
EC+PC	292	278	91.0	100
EC+BC	253	248	90.5	100
EC+DEC	311	300	96.7	100
EC+AN	313	305	96.4	100
EC+S	292	280	90.2	100
EC+3MeS	295	288	91.0	100
EC+BL	309	301	95.0	100
EC+DOL	287	277	88.3	100
EC+4MeDOL	298	289	90.3	100

【0023】表2の結果から明らかなように、何れの電解液においても、初期効率は90%以上であり、特に、BL、DEC、ANとの混合溶媒系の場合には、95%以上の初期効率を示した。容量は、BCを除けば、何れの電解液も290mAh/g以上の容量を示した。BC

との混合溶媒系電解液の場合には、その電気伝導度が小さいため、過電圧が大きく容量は、253mAh/gであった。BCとの混合溶媒系電解液の場合に、電流値を0.1mA/炭素繊維10mgにすることで、容量は282mAh/gになった。

## 【0024】実施例3

電解液を下記のものとした以外は、実施例2と同様の試験を行った。電解液としては、エチレンカーボネート

(EC)に以下の5種類の溶媒(β)をそれぞれEC:β=4:1の体積混合比で混合して得られた2成分系混合溶媒中に、LiClO<sub>4</sub>を1モル/リットルの割合で溶解したものを用いた。

- ①ジメトキシエタン (DME)      ②ジエトキシエタン (DEE)  
③ジメチルスルホキシド (DMSO)      ④テトラヒドロ\*10

## \*フラン (THF)

## ⑤2-メチルテトラヒドロフラン (2MeTHF)

実施例1と同様にして電極特性を測定した。表3に連続の電解液中での電極特性を示す。表3の結果から明らかなように、何れの電解液においても、初期効率率は90%以上であった。容量は、何れの電解液も280mAh/g以上の容量を示した。

## 【0025】

## 【表3】

2成分混合溶媒 (4:1 vol.)	放電容量 (mAh/g)		充放電効率 (%)	
	1st Cyc.	100th Cyc.	1st Cyc.	10th Cyc.
EC+DME	285	278	90.2	100
EC+DEE	286	276	90.8	100
EC+DMSO	290	284	91.2	100
EC+THF	281	262	91.0	100
EC+2MeTHF	302	295	93.1	100

## 【0026】実施例4

電解液を下記のものとした以外は、実施例2と同様の試験を行った。電解液としては、エチレンカーボネート

(EC)に以下の5種類の溶媒(α)をそれぞれEC:α=7:3、5:5、3:7の体積混合比で混合して得られた二成分系混合溶媒中に、LiClO<sub>4</sub>を1モル/リットルの割合で溶解したものを使用した。

- ①プロピレンカーボネート (PC)      ②γ-ブチロラクトン (BL)  
③ジエチルカーボネート (DEC)

## ※④4-メチルジオキソラン (4MeDOL)      ⑤アセトニトリル (AN)

上記①、②、③、④、⑤の混合溶媒系電解液中での電極特性をそれぞれ表4、表5、表6、表7及び表8に示す。これらの表4~8の結果から明らかなように、黒鉛結晶性の高い炭素繊維は、何れの混合溶媒系電解液においても、非常に容量が大きく、また非常に充放電効率が高く、かつ、サイクル安定性が高い。

## 【0027】

## ※ 【表4】

2成分混合溶媒 EC:PC (体積混合比)	放電容量 (mAh/g)		充放電効率 (%)	
	1st Cyc.	100th Cyc.	1st Cyc.	10th Cyc.
3:7	295	281	89.5	100
5:5	292	278	91.0	100
7:3	291	275	92.1	100

## 【0028】

## 【表5】



11

12

2成分混合溶媒 EC:BL (体積混合比)	放電容量 (mAh/g)		充放電効率 (%)	
	1st Cyc.	100th Cyc.	1st Cyc.	10th Cyc.
3 : 7	306	298	94.4	100
5 : 5	309	301	95.0	100
7 : 3	305	293	95.4	100

【0029】

\*10\*【表6】

2成分混合溶媒 EC:DEC (体積混合比)	放電容量 (mAh/g)		充放電効率 (%)	
	1st Cyc.	100th Cyc.	1st Cyc.	10th Cyc.
3 : 7	313	303	96.0	100
5 : 5	311	300	96.7	100
7 : 3	306	291	96.3	100

【0030】

※20※【表7】

2成分混合溶媒 EC:4MeDOL (体積混合比)	放電容量 (mAh/g)		充放電効率 (%)	
	1st Cyc.	100th Cyc.	1st Cyc.	10th Cyc.
3 : 7	293	280	90.0	100
5 : 5	298	289	90.3	100
7 : 3	299	283	89.6	100

【0031】

★30★【表8】

2成分混合溶媒 EC:AN (体積混合比)	放電容量 (mAh/g)		充放電効率 (%)	
	1st Cyc.	100th Cyc.	1st Cyc.	10th Cyc.
3 : 7	313	305	97.0	100
5 : 5	315	308	97.3	100
7 : 3	310	302	96.6	100

## 【0032】実施例5

電解液を下記のものとした以外は、実施例2と同様の試験を行った。電解液としては、エチレンカーボネート (EC) に下記の3種類の溶媒 (β) をそれぞれ EC : β = 7 : 3、8 : 2 の体積混合比で混合して得られた二成分系混合溶媒中に、LiClO<sub>4</sub> を1モル/リットルの割合で溶解したものを使用した。

①ジメトキシエタン (DME)      ②ジメチルスルホキシド (DMSO)

40 ③2-メチルテトラヒドロフラン (2MeTHF)  
上記①、②、③の混合溶媒系電解液中での電極特性をそれぞれ表9、表10、表11に示す。これらの表9～11の結果から明らかなように、本発明の炭素繊維を使用したリチウム二次電池は、何れの電解液を使用した場合においても、容量が大きく、充放電効率が高く、かつ、サイクル安定性が高い。

【0033】

【表9】

13

14

2成分混合溶媒 EC : DME (体積混合比)	放電容量 (mAh/g)		充放電効率 (%)	
	1st Cyc.	100th Cyc.	1st Cyc.	10th Cyc.
7 : 3	275	270	86.6	100
8 : 2	285	278	90.2	100

【0034】

\* \* 【表10】

2成分混合溶媒 EC : DMSO (体積混合比)	放電容量 (mAh/g)		充放電効率 (%)	
	1st Cyc.	100th Cyc.	1st Cyc.	10th Cyc.
7 : 3	283	278	88.3	100
8 : 2	290	287	91.2	100

【0035】

※ ※ 【表11】

2成分混合溶媒 EC : 2MeTHF (体積混合比)	放電容量 (mAh/g)		充放電効率 (%)	
	1st Cyc.	100th Cyc.	1st Cyc.	10th Cyc.
7 : 3	299	291	91.3	100
8 : 2	302	295	93.1	100

【0036】実施例6

実施例1において調製した炭素繊維の中で3, 200°C 処理のものを使用し、実施例1と同様の方法で束ねて負極とし、正極にはLiCoO<sub>2</sub>を用いた。正極は、LiCoO<sub>2</sub>粉末にポリテトラフルオロエチレンを10重量%、ケッチェンブラックを5重量%加えてイソプロピルアルコールを用いて混練した後、ニッケルメッシュ(250メッシュ)の上に圧着して電極とした。以上の正極、負極を用い、簡易型のセルを作成し、充放電試験を行った。正極、負極活物質は、電気化学当量比で正極>負極とし、電池性能が負極規制になるようにセルを構成した。充放電試験は、充電、放電共に定電流(炭素繊維1g当たり30mA)で行い、セル電圧が3Vから4.1Vの間で充放電を繰り返した。

【0037】電解液としては、LiClO<sub>4</sub>を1モル/リットルの濃度で、体積比で1:1で混合して得られた下記の2成分混合溶媒に溶解したものを用いた。

★40

★①エチレンカーボネート(EC)とγ-ブチロラクトン(BL)

②エチレンカーボネート(EC)とプロピレンカーボネート(PC)

③エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)

表12に電池特性を、図3に充電容量のサイクル変化を示す。何れの電解液を用いたセルにおいても、90%以上の非常に優れた処理効率、280mAh/g以上の非常に大きい放電容量を示した。また、100サイクルを越えても容量の低下は殆どなく、充放電効率も5サイクル以降、100%で推移している。本発明の炭素繊維と電解液を組み合わせたリチウム二次電池は、非常に優れた特性を示すことが分かった。

【0038】

【表12】

2成分混合溶媒 (1:1 vol.)	放電容量 (mAh/g)*		充放電効率 (%)	
	1st Cyc.	100th Cyc.	1st Cyc.	10th Cyc.
EC+PC	287	278	90.3	100
EC+DEC	303	295	94.7	100
EC+BL	297	294	94.0	100

\* 炭素繊維1g当たりの放電容量

## 【0039】比較例1

PAN系炭素繊維（東レ社製、T300B）を、MEKを用いて表面処理剤を洗浄した後に、実施例1と同様の方法で束ね電極を作成し、下記の電解液を用いて、実施例1と同様の試験条件で電極特性を評価した。電解液には、 $\text{LiClO}_4$ を1モル/リットルの濃度で、体積比で1:1で混合して得られた下記の2成分混合溶媒に溶解したものを用いた；

①エチレンカーボネート（EC）と $\gamma$ -ブチロラクトン（BL）

\*10 【表13】

2成分混合溶媒 (1:1 vol.)	放電容量 (mAh/g)*		充放電効率 (%)	
	1st Cyc.	50th Cyc.	1st Cyc.	15th Cyc.
EC+PC	275	110	40.3	100
EC+DEC	284	116	44.7	100
EC+BL	281	123	43.0	100

\*炭素繊維1g当たりの放電容量

## 【0041】比較例2

実施例1と同一の炭素繊維を、2600℃で黒鉛化処理した炭素繊維を用いて、実施例1と同様の試験方法、試験条件で電極評価した。得られた炭素繊維の黒鉛化度の指標は、dが0.3401nmであって、Lcが24nmであった。また、表14に電極特性を示す。黒鉛構造の発達程度が低いため、容量は220mAh/gと小※

※さい。初期効率は90%と高く、100サイクルを越えても容量の減少は少なくサイクル安定性は高い。図2に、混合溶媒：EC+DEC系電解液を用いた際の10サイクルめの放電曲線を示す（図中の破線）。

【0042】

【表14】

2成分混合溶媒 (1:1 vol.)	放電容量 (mAh/g)		充放電効率 (%)	
	1st Cyc.	100th Cyc.	1st Cyc.	10th Cyc.
EC+PC	212	191	90.3	100
EC+DEC	221	201	91.2	100
EC+BL	218	190	90.9	100

## 【0043】比較例3

実施例1に用いた3,200℃で黒鉛化処理した炭素繊維を、実施例1と同様の方法、試験条件で下記の電解液を用いて電極評価した。電解液としては、 $\text{LiClO}_4$ を1モル/リットルの濃度で、下記の溶媒に溶解したものを用いた。

①エチレンカーボネート（EC） ②プロピレンカーボネート（PC）

③ブチレンカーボネート（BC） ④ $\gamma$ -ブチロラクトン（BL）

⑤スルホラン（S）

⑥2-メチルテトラヒドロフラン（2MeTHF）

⑦ジメトキシエタン（DME） ⑧ジメチルスルホキシド（DMSO）

\*②エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）

③エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）

表13に電極特性を示す。初期容量は約280mAh/gと大きい、充放電の繰り返しに対する安定性が低く、50サイクル以下で容量は半減してしまう。また、初期充放電効率は高々45%と低い。

【0040】

⑨4-メチルジオキソラン（4MeDOL）

【0044】溶媒としてPC、BC、2MeTHF、DME、DMSOを用いた電解液の場合には、第1回目のドーブ反応において0.8V近傍で電位が安定し、リチウム金属の電位には到達しない。この反応においてリチウムは炭素繊維内に殆どドーブしておらず、放電過程において、殆ど電気量を取り出すことができなかった。この際、電極に用いた炭素繊維のマクロな破壊を伴い、溶媒和したリチウムイオンがドーブしていると推察される。また、溶媒としてEC、BL、S、4MeDOLを用いた電解液の場合には、表15に示すように、繰り返し充放電可能な反応をするが、充放電の繰り返しに伴って過電圧が増大し、サイクル寿命（初期容量に対して容量が半減するサイクル数）は、何れも50サイクル

以下であった。

【0045】

\*【表15】

\*

溶 媒	初期放電容量 (mAh/g)	初期充放電効率 (%)	サイクル寿命
EC	289	88.9	<70
BL	249	71.6	<30
S	225	64.5	<30
4MeDOL	279	67.7	<50

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、初期充放電効率が高く、サイクル寿命が永く、しかも、重量当たりの放電容量が大きいリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

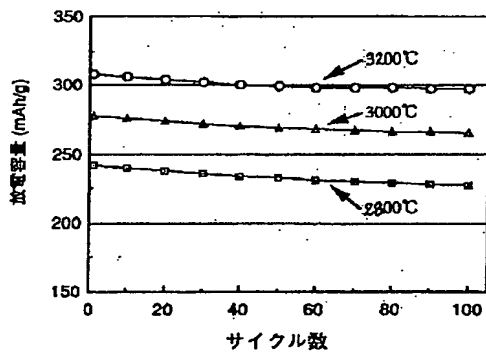
【図1】 図1は、実施例1における炭素繊維の黒鉛化温度と、得られた炭素繊維の放電容量との関係を示すグ※

※ラフ図である。

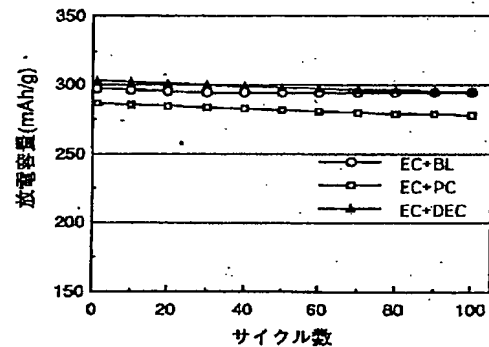
【図2】 図2は、実施例1における3,200℃焼成の場合の放電曲線（実線）と、比較例2における2,600℃焼成の場合の放電曲線（破線）とを対照させて示すグラフ図である。

【図3】 図3は、実施例6における簡易型セルの放電容量のサイクル変化を示すグラフ図である。

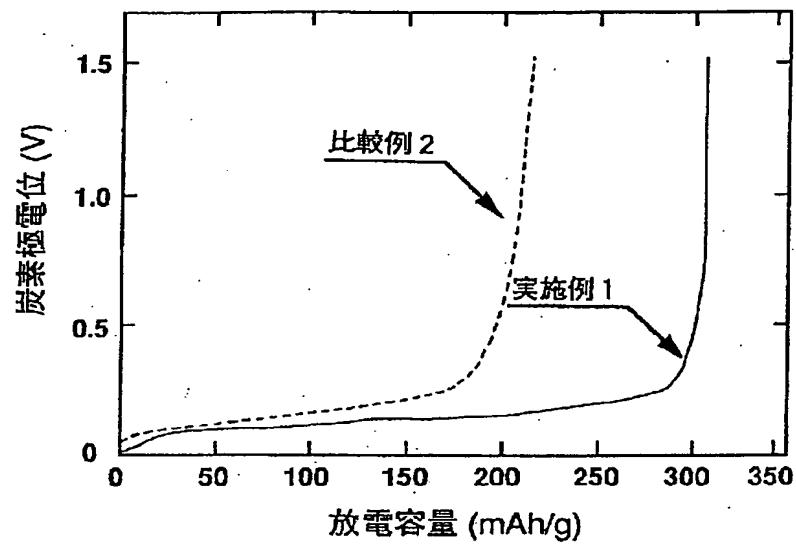
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 真樹  
神奈川県川崎市中原区井田1618番地、新日  
本製鐵株式会社先端技術研究所内